

## SURFACE MODIFICATION

Patent Number: JP61089236  
Publication date: 1986-05-07  
Inventor(s): SAKAMOTO ITSUKI; others: 02  
Applicant(s): KURARAY CO LTD  
Requested Patent:  JP61089236  
Application Number: JP19840212349 19841009  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J7/18; D06M10/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP1714199C, JP4001774B

### Abstract

**PURPOSE:** To perform modification of polymer base surface by plasma treatment of the surface under a specific gas pressure with specified electric energy followed by forming graft polymer layer using radically polymerizable monomer and transition metal salt.

**CONSTITUTION:** Either or both surfaces of a polymer base (e.g., polyethylene terephthalate) is exposed, under a pressure 0.01-20mmHg, to either O<sub>2</sub>-contg. gas or O<sub>2</sub>-free gas capable of forming radically polymerizable activation point, being subjected to a low-temperature plasma treatment at an electric energy level 1-2,000 watt.sec/cm<sup>2</sup>. In case of O<sub>2</sub>-free gas, contact of said surface(s) with O<sub>2</sub>-gas or O<sub>2</sub>-contg. mixed gas follows to form radically polymerizable activation points at a level of 10<sup>11</sup>-10<sup>12</sup> mol/cm<sup>2</sup> on said surface(s). Further more, the surface(s) is brought into contact with 0.1-90% radically polymerizable monomer dispersion and 0.0001-1% transition metal salt dispersion or mixed liquid thereof followed by treatment either at room temperature or elevated temperatures, thus forming the objective graft polymer layer with its graft level controlled.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-89236

⑫ Int.CI.\*

C 08 J	7/18
D 06 M	10/00
// C 08 F	291/00
C 08 J	7/00
D 06 M	14/18

識別記号

府内整理番号

7446-4F
8521-4L
6681-4J
7446-4F
6768-4L

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 表面改質法

⑮ 特願 昭59-212349

⑯ 出願 昭59(1984)10月9日

⑰ 発明者	坂本 逸樹	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発明者	赤木 孝夫	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発明者	山口 新司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 出願人	株式会社クラレ	倉敷市酒津1621番地	
⑰ 代理人	弁理士 本多 堅		

## 明細書

## 1. 発明の名称

表面改質法

## 2. 特許請求の範囲

1) 高分子物質から成る基材の少なくとも片面を、0.01 mmHg 以上 20 mmHg 以下の酸素ガスを含有しないラジカル重合可能な活性点を形成し、ガス圧下、電気エネルギー 1 ウット・秒/cm<sup>2</sup> 以上 2000 ウット・秒/cm<sup>2</sup> 以下の低圧プラズマ処理をしたのち、酸素ガス又は酸素ガスを含有する混合ガスにふれさせるか、あるいは 0.01 mmHg 以上 20 mmHg 以下の酸素ガスを含有するガス圧下、電気エネルギー 1 ウット・秒/cm<sup>2</sup> 以上 2000 ウット・秒/cm<sup>2</sup> 以下の低圧プラズマ処理をし、該基材に  $10^{-11}$  モル/cm<sup>2</sup> 以上  $10^{-8}$  モル/cm<sup>2</sup> 以下のラジカル重合可能な活性点を形成させ、該活性点を形成した該基材を、0.1 % 以上 90 % 以下の 1 種以上のラジカル重合可能な単量体分散液と 0.0001 % 以上 1 % 以下の痕量金剛塩分散液と共に、あるいは該単量体と該痕量金剛塩の混

合分散液に、触れさせ、重複あるいは加熱することにより、該基材表面に該単量体の見かけのグラフト重合層を形成することを特徴とする表面改質法。

- 2) 高分子物質から成る基材がシート状、繊維状である特許請求の範囲第 1 項記載の表面改質方法。
- 3) 高分子物質から成る基材が、ポリエチレンテレフタレートである特許請求の範囲第 1 項、第 2 項にいずれかに記載の表面改質方法。
- 4) 高分子物質から成る基材が、染色加工、樹脂加工等を施された基材である特許請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項のいずれかに記載の表面改質方法。
- 5) 低温プラズマ処理を缶体に対して絶縁された非接着式電極にて行なうことを行なうことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の表面改質法。
- 6) 該単量体の見かけのグラフト重合層が、0.0 % 以下の耐久性良好なホモ重合体を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれ

かに記載の表面改質法。

7) ラジカル重合可能な単量体分散液が、非水溶性単量体と乳化剤を含む水性媒体から成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の表面改質法。

8) ラジカル重合可能な単量体分散液あるいは遷移金属塩分散液に該基材をふれさせる前あるいは後、または反応中、分散液中に不活性ガスを導入して、脱酸素することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の表面改質法。

9) ラジカル重合可能な活性点を形成した該基材をラジカル重合可能な単量体分散液あるいは、遷移金属塩分散液にふれさせるに際し、あらかじめ該基材表面を真空脱氣あるいは高圧不活性ガスをふきつけることにより、洗浄することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の表面改質方法。

10) 該基材表面に形成した該単量体のグラフト重合反応生成物中、耐久性不良なホモ重合体および未反応単量体を、化学的、物理的方法により、取

フト重合させる表面改質法である。放射線法により生成したグラフト重合層は耐久性に優れているが、放射線のエネルギーが極めて大きいため、放射線が高分子基材表面のみならず内部へも侵入して、基材の機能を損つてしまう。さらに、また低圧プラズマの発生に比べると高価であり、危険であるといつた欠点を有する。

紫外線グラフト重合法により得られる溶液は低圧プラズマグラフト重合法と類似しているが、同じ効果を得るためにには低圧プラズマの10～100倍ものエネルギーを必要とし、さらにこの方法は紫外線を充分に吸収する物質にのみ制限されるといつた欠点を有する。

高分子基材の表面を改質する方法として低圧プラズマ放電グラフト重合法がある。この方法は、低圧プラズマ放電により高分子基材表面を活性化しておき、活性点より重合性単量体をグラフト重合し、高分子基材表面に極めて薄い高分子層を形成する方法である。この他のグラフト法として従来知られているものは、(1)プラズマ放電により高

り除くことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の表面改質方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、高分子物質から成る基材に、グラフト重合層を形成することを特徴とする表面改質法に関するものである。

高分子物質から成る基材は、極めて重複な基材として広く利用されている。しかし、これらの基材の表面が原因で生じている欠点も数多くあるのが現状である。例えば、静電気の発生、接着性、印刷性、吸湿性、吸汗性、撥水性が悪いという欠点である。これらの欠点を解決すべく各方面で積極的な表面改質の研究がなされている。

高分子物質から成る基材の改質法に、グラフト重合層を形成する方法がある。この種の方法として従来放射線グラフト重合法、紫外線グラフト重合法等が検討されてきた。

放射線グラフト重合法は、基材へ放射線照射することにより高分子基材中にラジカルを発生し、そのラジカルを開始点として種々の単量体をグラ

フト重合させる表面改質法である。放射線法により生成したグラフト重合層は耐久性に優れているが、放射線のエネルギーが極めて大きいため、放射線が高分子基材表面のみならず内部へも侵入して、基材の機能を損つてしまう。さらに、また低圧プラズマの発生に比べると高価であり、危険であるといつた欠点を有する。

紫外線グラフト重合法により得られる溶液は低圧プラズマグラフト重合法と類似しているが、同じ効果を得るためにには低圧プラズマの10～100倍ものエネルギーを必要とし、さらにこの方法は紫外線を充分に吸収する物質にのみ制限されるといつた欠点を有する。

分子基材表面を活性化した後、直ちに重合性単量体に接触させてグラフト重合する方法。(1)高分子粉末を0.1mmHgのガス圧下でプラズマ放電処理し、酸素ガスにふれさせ、次いで、アクリロニトリル溶液中でグラフト重合する方法。(2)ガス圧0.2mmHg以上50mmHg以下で高圧放電処理後、酸素ガスに触れさせ、その後ラジカル重合可能な単量体溶液中でグラフト重合する方法。(3)高分子基材を、ガス圧0.01mmHg以上0.1mmHg以下、出力0.01ワット/cm以上5ワット/cm以下で、プラズマ放電処理したのち、酸素に触れさせ次いで重合性単量体をグラフト重合する方法がある。

(1)の方法は高分子基材のプラズマ放電処理、及びそれに続くグラフト重合とをラジカル捕捉剤となる酸素を完全に除去した上で行なう必须があり、そのような装置の開発は困難かつをわめて高価なものとなり実用的でない。

(2)の方法はPolymer 1981年2巻277頁に記載されているが、その中には高分子粉末をプラズマ放電処理する条件について詳しい記載がない。

(3)および(4)の方法は、それぞれ特公昭59-33132、特開昭59-80443に記載されている。これらの方法は上記の(1)～(4)の中では最も实用に適した方法と考えられた。そこで、本発明者らは詳細な実験検討の結果、(1)の方法ではグラフト量が比較的低い場合が多く、さらにグラフト量のコントロールが困難であることが判明した。また(4)の方法では高分子基材のプラズマ放電処理についてその減圧度が大きく、大量の高分子基材を処理するにあたりこの真空度維持のために多大のエネルギーと厳密な装置を必要とする欠点がある。さらに詳細な実験を行つたところ、図1に示すようにラジカル重合可能な活性点の量は、処理電気エネルギーに依存していることがわかつた。図1に示すところのHDPEとは、膜厚60 μm の高密度ポリエチレンである。これらのフィルム片を非接触式プラズマ処理装置により周波数5KHz、Arガス圧力0.04mmHgで処理をした。

本発明者らは、低温プラズマ放電グラフト重合法を实用化するために、グラフト量の安定した

のグラフト重合体の量をコントロールしようとするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明でいう高分子基材とは、棉、麻、竹、木材などの天然高分子、あるいはポリエチレン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸セルロース、セロファン、ABG樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フタノール樹脂、ニリア樹脂、メラミン樹脂、エボキシ樹脂等の合成高分子が挙げられる。

また、これらの高分子基材の組成は単独である必要はなく、2種以上の混合物、2種以上のブロック共重合体であつてもなんらさしつかえない。形状においても板状、板状、シート状、円筒状、ブロック状など、いかなる形状であつても良いが、本発明はフィルム及び樹脂成形物特に適するものである。特に樹脂成形物はフィラメント系、筋繊系もしくは樹物でも機物でも良く、またこれら

ラズマ処理条件を既に研究した結果、意外にも前記特開昭59-80443ではほとんどダラフトしていないとされている電気エネルギー1.2ワット・秒/cm以上で、安定した量のグラフト重合体が得られるプラズマ処理条件を見い出した。すなわち、電気エネルギー0.5ワット・秒/cm以上50ワット・秒/cm以下でプラズマ処理を施すと安定したグラフト重合が可能である。さらに高いグラフト重合体の量を必要とする時は50ワット・秒/cm以上とするとよい。本発明者らはグラフト重合体量の安定して得られるプラズマ処理条件を見い出し、低温プラズマ放電グラフト重合法による高分子基材の表面改質法の実用化を可能にし本発明を完成した。

本発明の最も特徴的な事は、前記の特開昭59-80443に詳細に記載されているようなグラフト量を、プラズマ処理時間の微妙な調整でコントロールしようとするものではなく、安定した量のラジカル重合可能な活性点を生成する低温プラズマ処理を施し、少量体と併用して使用する遷移金属塩およびグラフト重合反応条件によつて、見かけ

の成形物が染色加工、樹脂加工などの処理をされていてもなんらさしつかえない。染色加工や樹脂加工と低温プラズマ放電グラフト掛け合をたくみに組み合せることにより各種機能を有する基材、表面改質機能を有する基材や耐久性の樹脂樹脂を有する基材、耐久性の優れた高密度基材、干涉機能を有する基材等多方面への応用が可能となる。

少なくとも片面を、低温プラズマ処理することにより、基材の片面にラジカル重合可能な活性点を生成することが可能である。また両面に低温プラズマ処理を施せば、基材両面に活性点を与えることが可能である。これらの処理面は目的に応じて適時選択されるべきものであり、特に抵消されるものではない。

本発明でいうところのポリエチレンテレフレートとは、繰り返し構造単位の少なくとも約75%が、O-G-OOC- $\text{C}_6\text{H}_4$ -CO(但し-G-は2～18炭素原子を含む飽和炭素原子により2個の酸素原子と結合している2個の有機基)の単位である如き、グリコールジカルボキシレート繰り返し構造

単位を意味するものである。テレフタレート基は繰り返し構造単位の唯一のジカルボキシレート成分であつてもよく、または繰り返し構造単位の約25%まではアジベート、セバケート、イソフタレート、ビベンゾエート、ヘキサヒドロテレフタレート、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、5-スルホイソフタレート基の如き他のジカルボキシレートを含んでいても良い。グリコール類としてはエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のポリメチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-ブロバンジオールの如き枝状グリコール、ジエチレングリコール、あるいはこれらの混合物も使用できる。後すれば、約1.5%までの高分子量ポリエチレングリコールの如き高級グリコールも添加使用できる。処理剤、光沢改良剤、変色防止剤、無機微粒子等の色々の他の物質も要すれば混合混杂物に加えてもよい。

本発明でいう低温プラズマ放電は、アーカ放電やコロナ放電とは異なる気体放電であり、プラズ

が非接地式電極を使用すれば、電力が接続式の約1/2で同等の処理を施すことが出来る場所を有する。

本発明でいう酸素を含有しないラジカル重合可能な活性点を形成しうるガスとは、Ar、He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、NO、CO<sub>2</sub>、CO、ハロゲン、ハロゲン化炭素、フッ化炭素等、あるいはこれらを混合した気体である。次いで、酸素ガスを含有するガスの代表的なものとして酸素、空気がある。酸素を含有するガスは特に限定されるものではなく、前記ガスを混合した気体であつてもなんら差しつかえない。

本発明にかかる装置プラズマ処理条件は放電に依してのガス圧力と処理電気エネルギーで定めることが出来る。

装置プラズマ処理における該ガス圧力は、0.01mmHg以上20mmHg以下であることが必须である。すなわち0.01mmHg以下での実用化は、精密な装置を必要とするので好ましくない。20mmHg以上では放電が不安定となり局所的な放電が生じ、基

を構成するイオン種として、Ar、He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar、フッ化炭素、ハロゲン化炭素等、あるいはこれらを混合した気体等を用い、直流、交流、高周波放電などでプラズマを生成させる。この場合、真空中のガスが絶縁中に於いて放電高周波電源により、1cm以上1.0cm以下の電極間距離を有する電極間にプラズマを生成させることが好ましいが、真空中が高真空中場合には電極間距離を上げ、真空中が低真空中には電極間距離を決めると良い。

両電極は板状あるいは棒状の電極がそれぞれ対となつたものでも、また棒状電極とドーム状あるいは板状電極とを、それぞれ対に組み合わせたものでもいずれも用いることが出来る。さらに電極表面にガラスおよびセラミックス等を被覆したものでも良い。また電極は必要に応じて冷却または加熱しても良い。

低温プラズマ処理装置は缶体に対して一方の電極が接地した電極あるいは缶体に対して両電極が絶縁された非接地式電極のいずれを用いてもよい

材に損傷を与えるやすくなり、活性点も生成しにくくなる。本発明のガス圧力は好ましくは0.05mmHg以上1.0mmHg以下の範囲である。さらに好ましくは0.1mmHg以上0.2mmHg以下の範囲である。この範囲では基材に損傷を与えることなく、本発明者らが既に検討した範囲において最も多くのラジカル重合可能な活性点を生成する事がわかつた。即ち、高いクラフト重合体率を必要とする時0.1mmHg以上0.2mmHg以下でプラズマ処理することは有効な方法である。通常的には0.05mmHg以上1.0mmHg以下の範囲で十分である。

基材がシート状物の場合、ドーム式あるいは板状電極を使用して、ドーム式あるいは板状電極上を搬しながら、固定あるいは移動させることにより、片面のみ均一なラジカル重合可能な活性点を有するシート状物を得ることが可能である。片面に活性点を有するシート状物のもの一方の面を同様に処理することにより片面に活性点を有するシート状物となる。

また、電極間に電極に接することなく、固定も

あるいは移動させることにより両面に同一なラジカル重合可能な活性点を生成することができる。

低温プラズマ処理における該処理電気エネルギーは、1ワット・秒/cm<sup>2</sup>以上2000ワット・秒/cm<sup>2</sup>以下であることが必要である。該処理電気エネルギーは、 $E = \frac{W \times T}{S}$  (ワット・秒/cm<sup>2</sup>) W；放電出力(ワット)、T；処理時間(秒)、S；供給面積(cm<sup>2</sup>)で示すことができる。該処理電気エネルギーが1ワット・秒/cm<sup>2</sup>以下では、特開昭59-80443の実施例に比較的高いグラフト重合体量を得ることが出来、かつこの範囲でプラズマ処理時間によりグラフト重合体量を自由にコントロール出来る旨が記載されている。たしかに1ワット・秒/cm<sup>2</sup>以下でそのような傾向が確かめられた。しかし、グラフト重合体量を自由にコントロールする方法としては、余りにプラズマ処理時間の調節幅が狭く、実際には細かなコントロールは困難である。また、該処理電気エネルギーが2000ワット・秒/cm<sup>2</sup>以上であると、缶体及び基材に損傷を生じるおそれがあり実用にはむかない。本発明において特に好ましい

表面をプラズマ処理された該基材は、次いで酸素ガス又は酸素ガスを含有する混合ガスにふれさせると、または大気中へ取り出し、プラズマ処理により基材表面に生成したラジカル重合可能な活性点と酸素を反応させる。酸素ガスあるいは、酸素ガスを含有する混合ガス中で、プラズマ処理したもののはこの操作をする必要はない。

このように処理された基材上のラジカル重合可能な活性点の生成量は、10<sup>-11</sup>モル/cm<sup>2</sup>以上10<sup>-8</sup>モル/cm<sup>2</sup>以下である。活性点の生成量が10<sup>-11</sup>モル/cm<sup>2</sup>以下だと、見かけのグラフト重合体の量は少ない。また、本発明者らの詳細な実験検討によると活性点の生成量を10<sup>-8</sup>モル/cm<sup>2</sup>以上にするためには多量のエネルギーが必要であり、実用上コストが高くなりすぎる。特にグラフト重合に好ましい活性点の量は10<sup>-10</sup>mol/cm<sup>2</sup>以上10<sup>-8</sup>mol/cm<sup>2</sup>以下である。

このようにして処理された該基材を灰いで0.1%以上9.0%以下の1粒以上のラジカル重合可能な単粒子分散液と、0.0001%以上0.1%以下の

該処理電気エネルギーは5ワット・秒/cm<sup>2</sup>以上1000ワット・秒/cm<sup>2</sup>以下である。特に、通常のグラフト重合に使用する基材の処理は5ワット・秒/cm<sup>2</sup>以上50ワット・秒/cm<sup>2</sup>以下のラジカル重合可能な活性点生成量の安定した範囲のプラズマ処理を行うことが、実用上、生産管理上からも好ましい。しかるに見かけのグラフト重合体量のコントロールは、単量体と併用される遷移金属塩、およびグラフト重合反応条件により可能である。また、高い見かけのグラフト重合体量が必要であれば、50ワット・秒/cm<sup>2</sup>以上2000ワット・秒/cm<sup>2</sup>以下の処理電気エネルギーの中から適時選択することが可能である。

低温プラズマの発生は、前記ガス圧と処理電気エネルギー下で対放電電極間に周波数5KHz～100MHzのような高周波を用いることが出来る。さらに放電周波数帶としては、前記高周波以外に低周波、マイクロ波、直流なども用いることが出来る。低温プラズマ発生装置としては、前記した内部電極型あるいは外部電極型コイル型などの容量結合、誘導結合型のいずれであってもよい。

遷移金属塩分散液に、あるいは、該単粒子と該遷移金属塩の混合分散液にふれさせる。

該基材を単粒子分散液および遷移金属塩にふれさせるに際し、その組み合わせおよび順序は特に定めるものではない。

該基材をそれぞれの分散液にふれさせる方法は複数、並布等特に定めるものではない。今は、ラジカル重合可能な活性点を有する基材表面にふれれば良いのである。

ラジカル重合可能な活性点を有する該基材を該単粒子あるいは該遷移金属塩にふれさせるに際し、あらかじめ該基材表面を0.1mHz以上100mHz以下の真空脱氣あるいは高圧不活性ガスをふきつけることにより、基材の含有する酸素ガスおよび不純物等を洗浄することによりグラフト重合反応がより容易に進行する。また該単粒子等とふれさせて真空脱氣等を行なつてもなんらさしつかえない。

また、該基材と単粒子および遷移金属塩をふれさせる前あるいは後、または反応中、各分散液中

に不活性ガスを導入して脱気供することによりグラフト重合反応がより容易に進行する。

該単量体分散反応濃度は0.1%以上5%以下である。好ましくは0.1%以上5%以下である。この範囲であれば、該遷移金属塩を用いることによりホモ重合反応を抑制し、見かけのグラフト重合体量を増大またはコントロールすることが容易である。

該遷移金属塩分散反応濃度は、0.0001%以上1%以下である。0.0001%以下の場合は、ホモ重合反応抑制効果は極めて低く実用に似しない。さらに1%以上の場合は、該基材への着色が著しくなり実用的ではない。また該単量体濃度、該反応濃度、該反応時間によつて該遷移金属塩濃度を変えることにより見かけのグラフト重合体量を増大あるいはコントロールすることが可能である。

該反応濃度は底温あるいは20℃以上80℃以下が好ましい。最適濃度は単量体の反応性単量体濃度、遷移金属塩濃度、反応時間により適時選択されるべきであり、特に限定出来るものではない。

加と挾熱させた後、ぬる水蒸気中へ基材を導入して脱氣を出来るだけ取り除いた方が好ましい。

該単量体分散液が非水溶性単量体と乳化剤を含む水性難溶から成るものであつても、ラジカル重合を阻害しない無機微粒子、たとえば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を含有しているものであつても何等差しつかえない。

本発明で用いられるラジカル重合可能な単量体は、適時用途に応じて選択されるべきもので、特に限定されるものではない。該ラジカル重合可能な単量体とは、炭素-炭素二重結合を有する化合物で、ラジカルを生長末端として進展していく単量体である。たとえば、アクリルアミド、 $\text{N}$ -カルボキシメチルアクリルアミド、 $\text{N}$ -メチローラクリルアミドなどのアクリルアミド化合物、アクリル酸、メチルアクリレート、エナルアクリレート、 $\text{N}$ -ブチルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-3-ジグロムプロピルアクリレート、ジエテレングリコールジアクリレート、2-ヒド

該反応時間は10秒以上10時間以下の範囲で行なう。反応時間は、反応方法、反応基材、単量体濃度、遷移金属塩濃度等により選択されるべきであり、特に限定出来るものではない。

該グラフト重合反応の方法は、該基材を単量体及び遷移金属塩の混合溶液にふれさせると同時に、加熱する方法と、該混合溶液にふれさせたのちに適時に挾熱加熱する方法、さらには該基材を反応装置内で熱処理後、直ちに該混合溶液に触れさせ同様もしくは別途加熱する方法のいずれで行なつても良い。また前述の如く単量体と遷移金属塩とを別々に基材にふれさせて、上記グラフト重合反応を行なつてもなんらさしつかえない。

グラフト重合反応装置内は該水を排除した方が好ましく、例えば反応装置内の大気および単量体遷移金属塩混合溶液あるいは単量体溶液、遷移金属塩溶液中の存存酸素は還元ガスあるいは他の不活性ガスで置換するか、該溶液の場合、該溶液をあらかじめ煮沸脱気したのち不活性ガスで置換するかあるいは基材と該単量体および遷移金属塩溶

ロキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどのアクリル化合物、メタクリル酸、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、テーシヤリーブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、エテレングリコールジメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ナトラヒドロフリフリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、メタクリルプロピルスルホン酸ソーダなどのメタクリル化合物、ジビニルベンゼン、2-ビニルビリジン、 $\text{N}$ -ビニル-2-ビロリドン、ビニル酢酸などのビニル化合物、ステレン、ステレンスルフオン酸ソーダなどのステレン化合物などが挙げられる。

本発明で用いられる遷移金属塩は、 $\text{FeCl}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{LiCl}$ などが挙げられ、基材、単量体、反応条件等に応じ、目的にあつた遷移金属塩を選択することが可能である。

該高分子表面に形成した該単体のグラフト高分子反応生成物中には、グラフト高分子、耐久性良好なホモ高分子、耐久性不良なホモ高分子、未反応単体等が含まれる。該グラフト高分子反応生成物を、該単体および該高分子の良好性を用いて該良好性の沸点より35℃～65℃近い温度の良好媒中に洗浄、あるいは超音波洗浄することにより、未反応単体および耐久性不良なホモ高分子を除去することにより得られたものを見かけのグラフト高分子とする。すなわち、見かけのグラフト高分子とはグラフト高分子と耐久性良好なホモ高分子を含む見かけのグラフト高分子より成る。さらに見かけのグラフト高分子を、該高分子の良好媒を用いて該良好媒の沸点より0℃～25℃近い温度の恒温で洗浄あるいは超音波洗浄することにより耐久性良好なホモ高分子をも除去したものを見かけのグラフト高分子とする。グラフト高分子は、グラフト高分子より成るものである。

該高分子表面に形成した該単体のグラフト高分子反応生成物中の耐久性不良なホモ高分子および未

明により形成された見かけのグラフト高分子中のホモ高分子含有量を定量に定めることにより各種用途に応じることが可能となる。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例1

高密度ポリエチレンフィルム(厚さ80μm)をメタノールでソックスレー抽出を行つたのち乾燥し試料とした。これらのフィルム片を非接触式プラズマ処理装置により、周波数50kHz、アルゴンガス圧力0.04mmHg以下、種々の出力、および処理時間で両面を処理したのち空気中に取り出し、10%アクリルアミドと0.005モル(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の浴槽水溶液中に浸漬し浴槽内をN<sub>2</sub>洗浄後封管した。グラフト高分子は耐久性のまま50℃で2時間おこない反応終了後未反応単体およびホモ高分子を80℃の熱水により取り除いた後減圧乾燥した。

プラズマ処理板、空気に触れさせることにより生成したラジカル高分子可能な活性点の定量は以下の様に行なつた。

ラジカル捕捉剤である2,2-ジフェニール-1

反応高分子を化学的、物理的方法により取り除く工程を、グラフト高分子反応を行なうことにより耐久性の良い見かけのグラフト高分子を得ることが可能である。化学的、物理的方法とは水洗、溶剂抽出、超音波洗浄等である。

この工程と前記高分子反応条件により該高分子の見かけのグラフト高分子中の耐久性良好なホモ高分子含有量をコントロールすることが可能である。

見かけのグラフト高分子中により以下の耐久性良好なホモ高分子を含有することにより、各種目的に応じた高分子を形成することが可能である。

本発明の利点は(1)本発明の方法によると、従来の放電グラフト高分子法にくらべ、ホモ高分子の形成を抑制又はコントロールすることが可能である。(2)本発明の方法によつて生成した活性点は活性と無触させることにより長時間安定なものとなり、必要な時使用することが可能である。これは生産性上大きな利点となる。(3)本発明により形成された見かけのグラフト高分子は、高分子と化学的に結合しているため耐久性にすぐれている。(4)本発

-ビクリルヒドラジルのベンゼン浴槽中に、活性点を有するフィルムを温度60℃で加熱し、同量2,2-ジフェニール-1-ビクリルヒドラジル量を比色法により求め、それをラジカル高分子可能な活性点の量とした。

また、グラフトしたアクリルアミドの定量は、以下の様に行なつた。まず、2.5規定の塩酸中にグラフト化ポリエチレンフィルムを温度110℃で加熱し、グラフトポリアクリルアミドを加水分解後ニンヒドリンを加えて発色させ、比色法によつて分解液中のNH<sub>3</sub>基を検量線と比較して定量した。

実施例1に従つて処理した高密度ポリエチレンフィルムを(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>のない状態で1.0モルアクリルアミド水溶液中に浸漬し、実施例1と同じ様な後処理をした。

		実施例1 比較例1	
		グラフト重合体の量 (μg/cm <sup>2</sup> )	グラフト重合体の量 (μg/cm <sup>2</sup> )
		ラジカル重合可能 活性点の量 (モル/cm <sup>2</sup> )	ラジカル重合可能 活性点の量 (モル/cm <sup>2</sup> )
プラズマ処理 出力 (ワット/cm <sup>2</sup> )	プラズマ処理 時間 (秒)	プラズマ処理 出力 (ワット/cm <sup>2</sup> )	プラズマ処理 時間 (秒)
0.08	0	0.08	0
0.08	5	0.08	5
0.08	10	0.08	10
0.08	15	0.08	15
0.08	20	0.08	20
0.08	25	0.08	25
0.08	30	0.08	30
0.08	35	0.08	35
0.08	40	0.08	40
0.08	45	0.08	45
0.08	50	0.08	50
0.08	55	0.08	55
0.08	60	0.08	60
0.08	65	0.08	65
0.08	70	0.08	70
0.08	75	0.08	75
0.08	80	0.08	80
0.08	85	0.08	85
0.08	90	0.08	90
0.08	95	0.08	95
0.08	100	0.08	100
0.08	105	0.08	105
0.08	110	0.08	110
0.08	115	0.08	115
0.08	120	0.08	120
0.08	125	0.08	125
0.08	130	0.08	130
0.08	135	0.08	135
0.08	140	0.08	140
0.08	145	0.08	145
0.08	150	0.08	150
0.08	155	0.08	155
0.08	160	0.08	160
0.08	165	0.08	165
0.08	170	0.08	170
0.08	175	0.08	175
0.08	180	0.08	180
0.08	185	0.08	185
0.08	190	0.08	190
0.08	195	0.08	195
0.08	200	0.08	200
0.08	205	0.08	205
0.08	210	0.08	210
0.08	215	0.08	215
0.08	220	0.08	220
0.08	225	0.08	225
0.08	230	0.08	230
0.08	235	0.08	235
0.08	240	0.08	240
0.08	245	0.08	245
0.08	250	0.08	250
0.08	255	0.08	255
0.08	260	0.08	260
0.08	265	0.08	265
0.08	270	0.08	270
0.08	275	0.08	275
0.08	280	0.08	280
0.08	285	0.08	285
0.08	290	0.08	290
0.08	295	0.08	295
0.08	300	0.08	300
0.08	305	0.08	305
0.08	310	0.08	310
0.08	315	0.08	315
0.08	320	0.08	320
0.08	325	0.08	325
0.08	330	0.08	330
0.08	335	0.08	335
0.08	340	0.08	340
0.08	345	0.08	345
0.08	350	0.08	350
0.08	355	0.08	355
0.08	360	0.08	360
0.08	365	0.08	365
0.08	370	0.08	370
0.08	375	0.08	375
0.08	380	0.08	380
0.08	385	0.08	385
0.08	390	0.08	390
0.08	395	0.08	395
0.08	400	0.08	400
0.08	405	0.08	405
0.08	410	0.08	410
0.08	415	0.08	415
0.08	420	0.08	420
0.08	425	0.08	425
0.08	430	0.08	430
0.08	435	0.08	435
0.08	440	0.08	440
0.08	445	0.08	445
0.08	450	0.08	450
0.08	455	0.08	455
0.08	460	0.08	460
0.08	465	0.08	465
0.08	470	0.08	470
0.08	475	0.08	475
0.08	480	0.08	480
0.08	485	0.08	485
0.08	490	0.08	490
0.08	495	0.08	495
0.08	500	0.08	500
0.08	505	0.08	505
0.08	510	0.08	510
0.08	515	0.08	515
0.08	520	0.08	520
0.08	525	0.08	525
0.08	530	0.08	530
0.08	535	0.08	535
0.08	540	0.08	540
0.08	545	0.08	545
0.08	550	0.08	550
0.08	555	0.08	555
0.08	560	0.08	560
0.08	565	0.08	565
0.08	570	0.08	570
0.08	575	0.08	575
0.08	580	0.08	580
0.08	585	0.08	585
0.08	590	0.08	590
0.08	595	0.08	595
0.08	600	0.08	600
0.08	605	0.08	605
0.08	610	0.08	610
0.08	615	0.08	615
0.08	620	0.08	620
0.08	625	0.08	625
0.08	630	0.08	630
0.08	635	0.08	635
0.08	640	0.08	640
0.08	645	0.08	645
0.08	650	0.08	650
0.08	655	0.08	655
0.08	660	0.08	660
0.08	665	0.08	665
0.08	670	0.08	670
0.08	675	0.08	675
0.08	680	0.08	680
0.08	685	0.08	685
0.08	690	0.08	690
0.08	695	0.08	695
0.08	700	0.08	700
0.08	705	0.08	705
0.08	710	0.08	710
0.08	715	0.08	715
0.08	720	0.08	720
0.08	725	0.08	725
0.08	730	0.08	730
0.08	735	0.08	735
0.08	740	0.08	740
0.08	745	0.08	745
0.08	750	0.08	750
0.08	755	0.08	755
0.08	760	0.08	760
0.08	765	0.08	765
0.08	770	0.08	770
0.08	775	0.08	775
0.08	780	0.08	780
0.08	785	0.08	785
0.08	790	0.08	790
0.08	795	0.08	795
0.08	800	0.08	800
0.08	805	0.08	805
0.08	810	0.08	810
0.08	815	0.08	815
0.08	820	0.08	820
0.08	825	0.08	825
0.08	830	0.08	830
0.08	835	0.08	835
0.08	840	0.08	840
0.08	845	0.08	845
0.08	850	0.08	850
0.08	855	0.08	855
0.08	860	0.08	860
0.08	865	0.08	865
0.08	870	0.08	870
0.08	875	0.08	875
0.08	880	0.08	880
0.08	885	0.08	885
0.08	890	0.08	890
0.08	895	0.08	895
0.08	900	0.08	900
0.08	905	0.08	905
0.08	910	0.08	910
0.08	915	0.08	915
0.08	920	0.08	920
0.08	925	0.08	925
0.08	930	0.08	930
0.08	935	0.08	935
0.08	940	0.08	940
0.08	945	0.08	945
0.08	950	0.08	950
0.08	955	0.08	955
0.08	960	0.08	960
0.08	965	0.08	965
0.08	970	0.08	970
0.08	975	0.08	975
0.08	980	0.08	980
0.08	985	0.08	985
0.08	990	0.08	990
0.08	995	0.08	995
0.08	1000	0.08	1000

実施例1より明らかのように、プラズマ処理電気エネルギーにより、活性点の量は、5ワット・秒/cm<sup>2</sup>以上80ワット・秒/cm<sup>2</sup>以下で安定していた。さらに電気エネルギーを高くすると、活性点の量は増大した。また、活性点の量が、安定していれば、グラフト重合体の量も比較的高い量で安定していた。さらに、活性点の量が増加すると伴にグラフト重合体の量は増大した。遷移金属塩(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の濃度が1モル以上の場合、基材がもろく簡単に茶褐色に着色し実用に適しなかつた。また0.0001モル以下の場合、ホモ重合反応を抑制する効果は、ほとんどなく、反応率の粘度は極端に上昇しホモ重合体の除去が、困難となつた。

## 実施例3

ポリエチル100%のジョーゼット(Dianix Black BG-FS 100% (o.w.f.)染色加工布)を13.56MHzの高周波電源を使用し、Arガス圧力0.2mHg以上0.2mHg以下で、グラフト重合体の量は、最高となつた。

■Hg下10秒真空脱気し、さらかじめ常温ガスを十分に導入して脱気した20mlのソデニームスルホプロビルメタクリレートと0.0015%の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の混合水溶液に投げ、N<sub>2</sub>下、60℃で20分間反応させた。こうして得られた処理布用を、40℃の熱流水で充分洗浄して未反応单体および耐久性不良なホモ重合体を除去し、見かけのグラフト重合率を有する布用を得た。さらに80℃の熱流水で、充分洗浄し、耐久性良好なホモ重合体をも除去してグラフト重合率を有する布用を得た。見かけのグラフト重合率およびグラフト重合率は重量測定により求めた。

グラフト重合後 洗浄方法	グラフト重合 率の% (Mg <sub>6</sub> H)	耐久性良好なホモ 重合率の% (Mg <sub>6</sub> H)	耐久性良好なホモ 重合率含有量
40℃熱流水 洗浄	82 見かけの グラフト重合率	37	45
80℃熱流水 洗浄	4	0	0

グラフト重合反応系の粘度上昇は見られず、得られた見かけのグラフト重合率を有する布用およびグラフト重合率を有する布用とともに、洗たく50

の量と処理電気エネルギー量との関係を示す図である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 特許士 不多 里

回の耐久試験には十分耐える片面耐水機能を有していた。

#### 実施例4

ナイロン100%のタフタ (J1台振付布) を110KHzの高周波電源を使用し、空気圧力0.15■Hg下、0.64ワット/cm<sup>2</sup>の出力で、両面を10秒低温プラズマ処理したのち、ただちに、20%のヘキサフルオロブチルメタクリレート、1%のポリエチレンスルホン酸ソーダそして0.05%のモール氏塩を含む水分散液中に投げし、校り率80%でマンセルにかけたのち、120℃の過熱水蒸気中に10分間放置後、メタノールで洗浄した。グラフト重合率の量は、重量測定の結果140mg/dm<sup>2</sup>であった。本グラフト重合反応の系内の粘度上昇は見られず、得られたグラフト重合率を有する布用は、洗たく50回の耐久試験に耐える良好な片面耐水機能を有していた。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は高密度ポリエチレンフィルムをプラズマ処理した場合の、ラジカル重合可能な活性点

第1図

